

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 4月 3日

出願番号 Application Number: 特願 2003-100374

[T. 10/C]: [JP 2003-100374]

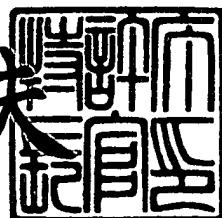
願人  
Applicant(s): 株式会社荏原製作所  
荏原ユージライト株式会社

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2004年 3月 31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3026580

【書類名】 特許願  
【整理番号】 0310013  
【提出日】 平成15年 4月 3日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【発明の名称】 酸性銅めっき液およびこれを用いためっき方法  
【請求項の数】 11  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社荏原製作所  
内  
【氏名】 佐保田 毅  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社荏原製作所  
内  
【氏名】 中田 勉  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社荏原製作所  
内  
【氏名】 三島 浩二  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県藤沢市善行坂1-1-6 茛原ユージライト株  
式会社中央研究所内  
【氏名】 君塚 亮一  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県藤沢市善行坂1-1-6 茂原ユージライト株  
式会社中央研究所内  
【氏名】 小林 健  
【特許出願人】  
【識別番号】 000000239  
【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所

## 【特許出願人】

【識別番号】 000120386

【氏名又は名称】 荘原ユージライト株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100086324

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 小野 信夫

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007375

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0206845

【包括委任状番号】 9714278

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸性銅めっき液およびこれを用いためっき方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 銅イオン、有機酸あるいは無機酸、塩素イオン、電析反応を抑制する高分子界面活性剤および電着速度を促進する硫黄系飽和有機化合物とを含有するものである酸性銅めっき液において、高分子界面活性剤として疎水性の異なる少なくとも二種以上のものを用いることを特徴とする酸性銅めっき液。

【請求項 2】 二種類以上の高分子界面活性剤が、いずれも非イオン性界面活性剤であり、相対的に疎水性の強い界面活性剤の濃度が相対的に疎水性の弱い界面活性剤の濃度よりも低いことを特徴とする請求項 1 に記載の酸性銅めっき液。

【請求項 3】 相対的に疎水性の強い非イオン性界面活性剤の濃度が、酸性銅めっき液中での臨界ミセル濃度以下である請求項第 2 項記載の酸性銅めっき液。

【請求項 4】 相対的に疎水性の弱い非イオン性界面活性剤の濃度が、酸性銅めっき液中での臨界ミセル濃度以上である請求項第 2 項記載の酸性銅めっき液。

【請求項 5】 相対的に疎水性の強い非イオン性界面活性剤の濃度が、酸性銅めっき液中での臨界ミセル濃度以下であり、相対的に疎水性の弱い非イオン性界面活性剤の濃度が、酸性銅めっき液中での臨界ミセル濃度以上である請求項第 2 項記載の酸性銅めっき液。

【請求項 6】 二種類以上の高分子界面活性剤が、非イオン性界面活性剤とそれ以外の界面活性剤であり、非イオン性界面活性剤の濃度がそれ以外の界面活性剤濃度より高いことを特徴とする請求項 1 に記載の酸性銅めっき液。

【請求項 7】 非イオン性界面活性剤以外の界面活性剤が、カチオン性界面活性剤、非イオン性であるが強酸性条件下ではカチオン性を示す界面活性剤または両性界面活性剤である請求項第 3 項記載の酸性銅めっき液。

【請求項 8】 非イオン性界面活性剤以外の界面活性剤の濃度が、臨界ミセル濃度以下である請求項第 6 項または第 7 項記載の酸性銅めっき液。

【請求項 9】 非イオン性界面活性剤の濃度が、臨界ミセル濃度以上である請求項第 6 項または第 7 項記載の酸性銅めっき液。

【請求項 10】 非イオン性界面活性剤の濃度が、臨界ミセル濃度以上であり、非イオン性界面活性剤以外の界面活性剤の濃度が、臨界ミセル濃度以下である請求項第 6 項または第 7 項記載の酸性銅めっき液。

【請求項 11】 請求項第 1 項ないし第 10 項の何れかの項記載の酸性銅めっき液を用い、 $0.1 \sim 30 \text{ mA/cm}^2$  の範囲のカソード電流密度でめっき処理を行うことを特徴とする電解めっき方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、酸性銅めっき液に関し、更に詳細には、電子材料であるウェーハの表面におけるめっき処理、特に、サブ  $\mu\text{m}$  レベルの間隙を有するウェーハ表面に微細配線銅めっき処理を行うための酸性銅めっき液に関するものである。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

古くから、酸性銅めっき液として硫酸銅めっき液が広く使用されており、最近行われているウェーハ上のめっき処理でもこの硫酸銅めっき液が使用されている。

##### 【0003】

この硫酸銅めっき液としては、従来から、硫酸銅を硫酸銅五水和物として  $80 \sim 140 \text{ g/l}$  、硫酸を  $180 \sim 250 \text{ g/l}$  および塩素を  $20 \sim 90 \text{ mg/l}$  含有する基本成分に、添加剤として、電析反応を抑制する高分子界面活性剤を  $0.05 \sim 20 \text{ g/l}$  、電着速度を促進する硫黄系飽和有機化合物を  $1 \sim 20 \text{ mg/l}$  、銅めっきのレベルリングを制御する有機染料化合物を  $0.1 \sim 20 \text{ mg/l}$  を添加することが一般的であり、ウェーハ上のめっき処理でも、基本的にこのような組成の硫酸銅めっき液が使用されている（特許文献 1 参照）。

##### 【0004】

ところで、ウェーハ加工においては、ウェーハ表面に微細配線パターンを形成

し、そのウェーハ表面を被めっき面として銅めっき処理を行う場合がある。そして、このウェーハ表面に加工される微細配線パターンは、例えば、サブ $\mu$ mレベルの極小間隙を有するものである。

#### 【0005】

しかしながら、このような極小間隙を有する被めっき表面に対し、従来の硫酸銅めっき液等の酸性銅めっき液を使用しても、間隙内部を銅めっきで完全に埋めることは難しく、間隙内に空隙が存在してしまうような不均一なめっきになってしまふことが多かった。

#### 【0006】

上記のような極小間隙を有するウェーハ表面を均一にめっき処理するためには、銅のめっき電着が比較的スムーズ進行する部分と、極小間隙内部のように銅のめっき電着が均一に進行しづらい部分とで、銅のめっき電着状態をそれぞれ制御して、銅のめっき処理を行うことが必要となる。

#### 【0007】

ところが、このような酸性銅めっき液は、本発明者らの知る限りにおいて、未だない状況である。そのため、このような極小間隙を有するウェーハ表面を被めっき面として、銅めっきを均一に処理するめっき技術を、従来から広く使用されている酸性銅めっき液での実現することが切望されているのが現状である。

#### 【0008】

##### 【特許文献1】

特開2000-248397

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑みなされたものであり、サブ $\mu$ mレベルの間隙を有するウェーハ等の被めっき表面に対しても、間隙内を完全に銅めっきで埋め込むことができるとともに均一性の高い銅めっき処理ができる酸性銅めっき液およびそれを用いた電解めっき方法の提供をその課題とするものである。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく、酸性銅めっき液の構成成分に立ち戻り、検討を開始した。そして、酸性銅めっき液には、電析反応を抑制する高分子界面活性剤と電着速度を促進する硫黄系飽和有機化合物とが添加剤として含まれることが一般的であるが、このうち高分子界面活性剤は、極小間隙を有する被めっき表面のうち、めっき液に対して露出した状態となっている部分に吸着して、その部分の電析反応を抑制する役割を果たすことが知られている。

#### 【0011】

ところで、サブ $\mu$ mレベルの間隙を有するウェーハでは、特に極小間隙を形成する表面側のエッジ部分にめっき電流の集中が生じやすく、めっき電着が進行しやすいから、エッジ部には電析反応を大きく抑制するために強く吸着する疎水性の強い高分子界面活性剤を吸着させ、それ以外には、抑制力のそれほど大きくなき吸着力及び疎水性の小さい高分子界面活性剤を吸着させることが好ましいことを知った。

#### 【0012】

そしてこのためには、複数の疎水性の異なる高分子界面活性剤を利用し、かつそれらの濃度をコントロールすることにより、銅のめっき電着が比較的スムーズ進行する部分と、極小間隙内部のように銅のめっき電着が均一に進行しづらい部分での電着速度を近付け、均一性良くめっきできることを見出し、本発明を完成了。

#### 【0013】

すなわち本発明は、銅イオン、有機酸あるいは無機酸、塩素イオン、電析反応を抑制する高分子界面活性剤および電着速度を促進する硫黄系飽和有機化合物とを含有するものである酸性銅めっき液において、高分子界面活性剤として疎水性の異なる少なくとも二種以上のものを用いることを特徴とする酸性銅めっき液である。

#### 【0014】

また本発明は、二種類以上の高分子界面活性剤が、いずれも非イオン性界面活性剤であり、疎水性の強い界面活性剤の濃度が疎水性の弱い界面活性剤の濃度よりも低い上記の酸性銅めっき液である。

**【0015】**

更に本発明は、二種類以上の高分子界面活性剤が、非イオン性界面活性剤とそれ以外の界面活性剤であり、非イオン性界面活性剤の濃度がそれ以外の界面活性剤濃度より高い上記の酸性銅めっき液である。

**【0016】**

更に本発明は、上記の何れかの酸性銅めっき液を用い、 $0.1 \sim 30 \text{ mA/cm}^2$  の範囲のカソード電流密度でめっき処理を行うことを特徴とする電解めっき方法である。

**【0017】****【発明の実施の形態】**

本発明の酸性銅めっき液は、基本成分として、銅イオン、有機酸あるいは無機酸および塩素イオンを含有するものである。この酸性銅めっきにおける無機酸としては、硫酸が挙げられ、有機酸としては、メタンスルホン酸等のアルカンスルホン酸、ピロリン酸等が挙げられる。

**【0018】**

また、この酸性銅には、少なくとも電析反応を抑制する高分子界面活性剤および電着速度を促進する硫黄系飽和有機化合物が添加される。

**【0019】**

このうち、高分子界面活性剤としては、例えば、親水部分（基）と疎水部分（基）からなるものが例示される。この高分子界面活性剤における親水性部分としては、多価アルコール残基、ポリエチレングリコール残基、アミン基、4級アンモニウム基、ピリジニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ポリエチレンポリアミン基、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基、ホスホン酸基、アミノ酸残基、ベタイン、アミノ硫酸エステル基、スルホベタイン等が挙げられる。また、疎水性部分としては、トリグリセリド部分、脂肪酸部分、脂肪アルコール部分、樹脂酸部分、n-パラフィン部分、ナフテン酸部分、 $\alpha$ -オレフィン部分、アルキルベンゼン部分、アルキルフェノール部分、ポリオキシアルキレングリコール部分、完全フッ素化脂肪酸及び脂肪アルコール部分、部分フッ素化脂肪酸及び脂肪アルコール部分、ポリシロキサン部分等が挙

げられる。上記親水性部分のうち、多価アルコール残基としては、グリセリン残基、グルコース残基、ショ糖残基およびアミノアルコール残基から選ばれたものが好ましい。

### 【0020】

より具体的な高分子界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、ロジン酸塩、硫酸アルキルポリオキシエチレン塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、リン酸アルキル塩、第一級アミン塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルポリオキシエチレンアミン、N-アルキル $\beta$ -アミノプロピオン酸、N-アルキルスルホベニタイン、N-アルキルヒドロキシスルホベタイン、レシチン、シルキルポリオキシエチレンエーテル、脂肪酸ポリオキシエチレンエステル、脂肪酸ソルビタンエステル、脂肪酸ショ糖エステル、1,3-ジオキソラン重合体、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレンプロパノール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール誘導体、オキシルアルキレンポリマー及び、酸化エチレンと酸化プロピレンとの共重合体、脂肪酸ポリグリセリンエステル等を挙げることができる。

### 【0021】

本発明においては、上記の高分子界面活性剤中から、少なくとも疎水性の異なる二種以上のものを選択し、用いることが必要である。この選択の仕方としては、次の二つの場合がある。すなわち、二種類以上の高分子界面活性剤が、いずれも非イオン性界面活性剤である場合と、二種類以上の高分子界面活性剤の一方が非イオン性界面活性剤で、他方がそれ以外の界面活性剤、すなわちアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤または両性界面活性剤である場合に分けることができる。

### 【0022】

まず、高分子界面活性剤が共に非イオン性界面活性剤である場合は、相対的に疎水性の強い非イオン性界面活性剤の濃度を、相対的に疎水性の弱い非イオン性界面活性剤の濃度よりも低いことが必要である。この理由は、エッジ部には強く吸着する疎水性の強い界面活性剤を吸着させて電析反応を大きく抑制し、それ以外には、抑制力のそれほど大きくない疎水性の小さい界面活性剤を吸着させるこ

とにより銅の析出を調製することが好ましいが、エッジ部の総表面積はエッジ部以外の総表面積に比べて小さいため、疎水性の強い界面活性剤濃度は疎水性の弱い界面活性剤濃度より低くする必要があるためである。

### 【0023】

また、これらの非イオン界面活性剤濃度は、特に限定するものではないが、疎水性の強い非イオン性界面活性剤の濃度が、酸性銅めっき液中の臨界ミセル濃度以下であることが好ましく、疎水性の弱い非イオン性界面活性剤の濃度が、酸性銅めっき液中の臨界ミセル濃度以上であることが望ましい。特に、疎水性の強い非イオン性界面活性剤の濃度が、酸性銅めっき液中の臨界ミセル濃度以下で、疎水性の弱い非イオン性界面活性剤の濃度が、臨界ミセル濃度以上であることが好ましい。このような濃度の関係にコントロールすることにより、極小間隙内部に緻密できめ細やかな銅めっきが可能となる。

### 【0024】

なお、ミセルとは、ある濃度以上の界面活性剤が溶液中で形成する分子またはイオンの集合体であり、臨界ミセル濃度（cmc）とは、このようなミセルが形成される濃度をいう。水溶液中の界面活性剤の臨界ミセル濃度は知られているものが多いが、本発明においては、酸性銅めっき液中の臨界ミセル濃度を調べ、その濃度を基準に管理する必要がある。このためには、使用する酸性銅めっき液と同じ濃度の酸性めっき液を使用し、この中に界面活性剤を種々の濃度で添加し、物理化学的性質が大きく変わる濃度を検出すれば良い。臨界ミセル濃度の検出に使用できる物理化学的性質の一例としては、洗浄性、表面張力、界面張力、浸透圧、当量導電率、高周波導電率等が挙げられる。

### 【0025】

一方、二種類以上の高分子界面活性剤の一方が非イオン性界面活性剤で、他方がそれ以外の界面活性剤（カチオン性界面活性剤、強酸性条件下（例えば、 $\leq p\text{H} 4$ ）ではカチオン性を示す非イオン性界面活性剤または両性界面活性剤）である場合は、非イオン性界面活性剤の濃度がそれ以外の界面活性剤の濃度より高いことが必要である。この理由は、非イオン界面活性剤と混在するイオン性界面活性剤（カチオン界面活性剤、強酸性条件下ではカチオン性を示す非イオン性界面

活性剤および両性界面活性剤)は、電流・電圧制御により総表面積の小さいエッジ部に優先的に吸着するため、この濃度を低くしておくことが望ましいためである。

#### 【0026】

非イオン界面活性剤の濃度とそれ以外の界面活性剤の濃度は、特に限定するものではないが、非イオン性界面活性剤以外の界面活性剤の濃度は、酸性銅めっき液中での臨界ミセル濃度以下であることが好ましく、非イオン性界面活性剤の濃度は、酸性銅めっき液中での臨界ミセル濃度以上であることが好ましい。特に、非イオン性界面活性剤の濃度が、酸性銅めっき液中での臨界ミセル濃度以上で、それ以外の界面活性剤の濃度が、臨界ミセル濃度以下であることが好ましい。このような濃度の関係にコントロールすることにより、極小間隙内部に緻密できめ細やかな銅めっきが可能となる。

#### 【0027】

なお、電析抑制力の弱い界面活性剤(前者のケースでは相対的に疎水性の低い非イオン性界面活性剤、後者のケースでは非イオン性界面活性剤)を極小間隙内部にも吸着させる理由は、後述する硫黄系有機化合物の効果によりきめ細かなめっき膜を得るためと、めっき液中に含まれる塩素、酸等が銅のシード層を溶解することを抑制するためである。

#### 【0028】

本発明の硫酸銅めっき液においては、上記した高分子界面活性剤のほか、硫黄系有機化合物が添加剤として使用される。この硫黄化系有機化合物は、被めっき表面における銅の電着速度を促進する役割を果たすものである。この硫黄系有機化合物は、先の高分子界面活性剤に比べ分子量的にも比較的小なものなので、極小間隙の内部にもスムーズに進入し、間隙内部における銅めっき電着速度を促進することになる。この硫黄系有機化合物は、0.1～200mg/lの範囲で添加することができる。

#### 【0029】

さらに、本発明の硫酸銅めっき液には、銅めっきのレベルイングを制御するための窒素系飽和有機化合物または有機染料化合物を添加することができる。これら

は、めっき処理の開始時、即ち、めっき電着初期時にはあまり影響はしないものの、ある程度の銅電着が進行した後には、被めっき表面の形状に関わらず、均一に銅のめっき電着を進行させる役割を果たす。これによって、最終的に仕上げられる銅めっきはレベルリングの高いものとなる。これらの窒素系飽和有機化合物または一種類以上の有機染料化合物は、0.01～20 mg/l の範囲で添加することができるが、上記高分子界面活性剤と硫黄系有機化合物の選定次第でこれら窒素系飽和有機化合物または有機染料化合物が不要な場合もある。

#### 【0030】

本発明の酸性銅めっき液の基本成分である、銅イオン、有機酸あるいは無機酸および塩素イオンの濃度は、特に制限されるものではないが、均一性及び埋設性に優れた銅めっき処理を実現するためには、次の組成範囲であることが好ましい。

#### 【0031】

すなわち、例えば、銅イオン源として硫酸銅を用いた場合、その五水和物として100～240 g/l の範囲であることが好ましい。硫酸銅が100 g/l 未満となる被めっき表面への銅イオン供給が不足し極小間隙内部埋設性が悪くなり、240 g/l を越えると銅の沈殿物が発生しやすくなるからである。また、硫酸は、10～100 g/l の範囲であることが好ましい。硫酸が10 g/l 未満であると電圧が高くやけめっきが起こりやすくなり、100 g/l を越えるとレベルリング、埋設性が低下する。更に塩素は、10～90 mg/l の範囲が好ましい。塩酸が10 mg/l 未満になると均一な電着ができなくなり、90 mg/l を越えると塩化銅の沈殿物を発生しやすくなるからである。

#### 【0032】

本発明の酸性銅めっき液をもちいる銅めっきは、特に制約はなく、通常のめっき条件で実施することができる。すなわち、18から30℃程度の液温で、0.1～30 mA/cm<sup>2</sup> の範囲のカソード電流密度でめっき処理を行うことができる。

#### 【0033】

また、めっき液中の高分子界面活性剤は、上記で説明したような濃度管理が必

要であるが、これも公知の手段により、当該高分子界面活性剤濃度を測定しつつ必要に応じ添加すればよい。

#### 【0034】

なお、臨界ミセル濃度を用いた管理も、使用する硫酸銅めっき液と同じ試験液を調製して臨界ミセル濃度を求め、この濃度を基に管理すればよい。

#### 【0035】

##### 【作用】

本発明は、エッジ部には強く吸着する疎水性の強い界面活性剤を吸着させて電析反応を大きく抑制し、それ以外には、抑制力のそれほど大きくない疎水性の小さい界面活性剤を吸着させることにより銅の析出を調整するに際し、エッジ部の総表面積はエッジ部以外の総表面積に比べて小さいことを考慮し、疎水性の強い界面活性剤濃度は疎水性の弱い界面活性剤濃度より低くしたものである。

#### 【0036】

そして、疎水性の強い界面活性剤の濃度を低くした結果、このものによる析出抑制はエッジ部分が中心であり、疎水性の弱い界面活性剤や他の添加剤がウェーハの表面のみならず間隙内にも入り、均一性の高いめっきが得られるのである。

#### 【0037】

##### 【実施例】

以下、実施例を挙げ本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に何ら制約されるものではない。

#### 【0038】

なお、実施例で用いる高分子界面活性剤の臨界ミセル濃度は、下記組成の硫酸銅めっき液を用い、トラウベ滴数計を用いて表面張力を測定し、表面張力が飽和する値として求めた（以下、この値を「測定 c m c 」とする）。

#### 【0039】

##### （硫酸銅めっき液組成）

硫酸銅（5水塩として）	180 g/l
硫 酸	25 g/l
塩 素	60 ppm

## 【0040】

## 実施例 1

2種の非イオン性界面活性剤の組合せによるめっき試験：

疎水性の高い非イオン性界面活性剤として、5 mg/Lとなる量の分子量約3000のポリプロピレングリコール（PPG）と、疎水性の低い非イオン性界面活性剤として20 mg/Lとなる量の分子量約3000のポリエチレングリコール（PEG）とを組み合わせ、上記硫酸銅めっき液に添加した。また、他の添加剤としてビス（3-スルホプロピル）ジスルフィド（SPS）を5 mg/L添加した。

## 【0041】

この硫酸銅めっき液を用い、公知の方法で導電化した、幅180 nmで、アスペクト比5の微細溝が設けられたテストピースを下記条件でめっきした。

## 【0042】

## (めっき条件)

めっき温度	25 °C
電流密度	10 mA/cm <sup>2</sup>
めっき時間	1分

## 【0043】

めっき後、微細溝を切断し、その銅による充填状況を顕微鏡で観察したところ、ボイドの発生はなく、内部まできれいに充填されていた。

## 【0044】

使用したPPGの、測定cmcは、20 mg/L、PEGの測定cmcは、20 mg/Lであるが、疎水性が高いPPGを相対的に低濃度で用い、疎水性の低いPEGを低濃度で用いることにより、良好な微細溝埋め込み性が得られた。

## 【0045】

この理由としては、次のようなことが推定される。すなわち、測定cmc以下の低濃度で使用されるPPGは、ビアの開口部付近に優先的に吸着されるが、微細溝の底部には吸着しにくいのに対し、測定cmc以上の高濃度で使用されるPEGは、濃度が高いため、微細溝の底部および微細溝の開口部に吸着する。この

結果、開口部付近には P P G と P E G の双方が吸着し、めっきを大きく抑制するので、めっきにより開口部がふさがることなく、微細溝の底部からめっきを行うことが可能となると考えられる。

#### 【0046】

また、天然ラウリルアルコール、天然アルコール、天然オレイルアルコール、合成一級アルコール、ノニルフェノールエトキシレート、オクチルフェノールエトキシレート、特殊フェノールエトキシレートなどの非イオン性界面活性剤の中から親水性、疎水性が異なる組み合わせを用いても良い。

#### 【0047】

##### 実施例 2

非イオン性界面活性剤とそれ以外の界面活性剤の組合せによるめっき試験：

非イオン性界面活性剤として分子量約 3000 の P E G 20 mg/L と、それ以外の界面活性剤としてカチオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンジメチルアンモニウムクロライド 5 mg/L を組み合わせ、上記硫酸銅めっき液に添加した。また、他の添加剤として S P S を 5 mg/L 添加した。

#### 【0048】

この硫酸銅めっき液について、実施例 1 と同様にめっき試験を行い、微細溝内の銅の充填状態を調べた。この結果ボイドの発生はなく、きれいに銅で充填されていた。

#### 【0049】

本実施例で使用した P E G の測定 c m c は、20 mg/L であり、ポリオキシエチレンジメチルアンモニウムクロライドの測定 c m c は、20 mg/L であるが、非イオン性界面活性剤である P E G を測定 c m c 以上の相対的高濃度で使用し、カチオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンジメチルアンモニウムクロライドを測定 c m c 以下の相対的低濃度で用いることにより、良好な微小孔埋め込み性が得られた。

#### 【0050】

この理由も実施例 1 におけるのと同じく、カチオン性界面活性剤であるポリオ

キシエチレンジメチルアンモニウムクロライドは、微細溝の開口部付近に優先的に吸着されるが、ビアの底部には吸着しにくいのに対し、PEGが微細溝の底部および開口部に吸着する結果、開口部付近にはポリオキシエチレンジメチルアンモニウムクロライドとPEGの双方が吸着し、めっきを大きく抑制するので、めっきにより開口部がふさがることなく、微細溝の底部からめっきを行うことが可能となることが挙げられる。

#### 【0051】

なお、相対的に高濃度な非イオン界面活性剤と相対的に低濃度のカチオン性界面活性剤の組み合わせでは、上記の効果のほか、微細孔ないし微細溝で構成されるパターンの疎密に対し、均一にめっきができるという効果も得ることができる。

#### 【0052】

すなわち、微細回路パターンを形成されたウェハ等には、部分的に微細回路が密集している部分と、疎な部分が生じる。そして、単位面積あたりに供給される電流値は微細回路が密集している部分の方が高くなるのであるが、めっき抑制効果のより大きいカチオン性界面活性剤が、電流値の高い微細回路の密集部分に多く引き寄せられる結果、全体として均一のめっき抑制効果が得られるのである。

#### 【0053】

また、その他の非イオン性界面活性剤として、モノ長鎖アルキル型、ジ長鎖アルキル型、ジアミド型4級カチオン、ジエステル型4級カチオン、アルキルアミノオキサイド、塩化ジメチルジアリルアンモニウム重合体、塩化ポリオキシプロピレンジエチルメチルアンモニウムなどを用いても良い。

#### 【0054】

#### 実施例 3

非イオン性界面活性剤と強酸性下でカチオン性を示す非イオン性界面活性剤の組合せによるめっき試験：

非イオン性界面活性剤として分子量約3000のPEG 20mg/Lと、強酸性( $pH < 4$ )でカチオン性を示す非イオン性界面活性剤であるエチレンジアミンポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー 5mg/Lを

組み合わせ、上記硫酸銅めっき液に添加した。また、他の添加剤として S P S を 5 m g / L 添加した。

#### 【0055】

この硫酸銅めっき液について、実施例 1 と同様にめっき試験を行い、微細溝内の銅の充填状態を調べた。この結果ボイドの発生はなく、きれいに銅で充填されていた。

#### 【0056】

また、強酸性下でカチオン性を示す非イオン性界面活性剤に代え、両性界面活性剤であるラウリルアミドプロピル酢酸ベタイン、ラウリルアミノ酢酸ベタイン等を用いても良い。

#### 【0057】

##### 比 較 例 1

2種の非イオン性界面活性剤の組合せによるめっき試験：

疎水性の高い非イオン性界面活性剤として 20 m g / L になる量の P P G と、疎水性の低い非イオン性界面活性剤として 5 m g / L になる量の P E G を組み合わせ、前記硫酸銅めっき液に添加する以外は実施例 1 と同様にしてめっき試験を行った。

#### 【0058】

めっき後、微細溝を切断し、その銅による充填状況を顕微鏡で観察したところ、シームやボイドの発生が認められた。

#### 【0059】

この理由は、疎水性の高い P P G が測定 c m c 以上の高濃度であるため、開口部のほか底部にまで吸着する結果、開口部および底部で同じようなめっき抑制効果を示し、めっきがコンフォーマルに析出するので、シームやボイドが発生すると考えられる。

#### 【0060】

また、P P G に変えてカチオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンジメチルアンモニウムクロライドを用いてめっき試験した場合も、微細溝中にシームやボイドの発生が認められた。

## 【0061】

## 【発明の効果】

本発明の酸性銅めっき液によれば、サブ $\mu$ mレベルの間隙を有するウェーハ等の被めっき表面に対しても、間隙内を完全に銅めっきで埋め込むことができるとともに均一性の高い銅めっき処理が可能となり、電着速度を上げてめっき処理することが可能となる。

以 上

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 サブ  $\mu$  m レベルの間隙を有するウェーハ等の被めっき表面に対しても、間隙内を完全に銅めっきで埋め込むことができるとともに均一性の高い銅めっき処理ができる酸性銅めっき液およびそれを用いた電解めっき方法を提供すること。

【解決手段】 銅イオン、有機酸あるいは無機酸、塩素イオン、電析反応を抑制する高分子界面活性剤および電着速度を促進する硫黄系飽和有機化合物とを含有するものである酸性銅めっき液において、高分子界面活性剤として疎水性の異なる少なくとも二種以上のものを用いることを特徴とする酸性銅めっき液およびこの酸性銅めっき液を用い、0.1～30 mA/cm<sup>2</sup> の範囲のカソード電流密度でめっき処理を行うことを特徴とする電解めっき方法。

【選択図】 なし

特願 2003-100374

出願人履歴情報

識別番号 [000000239]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都大田区羽田旭町11番1号  
氏名 株式会社荏原製作所

特願 2003-100374

出願人履歴情報

識別番号 [000120386]

1. 変更年月日 1999年 4月 2日

[変更理由] 住所変更

住所 東京都台東区台東4丁目19番9号  
氏名 萩原ユージライト株式会社